Ueber

die bei der Reduction von Alkylencyaniden entstehenden Basen

und neue Verbindungen der Diamine.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der Philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexander Universität zu Erlangen

von

Dr. med. **Adolf Magnus Levy,**
pr. Arzt,
Volontairarzt am städtischen Krankenhaus am Urban zu Berlin.

Berlin.
Druck von Leonhard Simion.
1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0093

Dem Andenken

meines Bruders

Dr. phil. Moritz Levy.

Der experimentelle Theil der nachfolgenden Arbeit wurde vom Juni 1892 bis August 1893 im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Baumann zu Freiburg i. Br. ausgeführt. Herrn Professor Dr. Baumann spreche ich für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit, wie für die vielfach gewährten Anregungen auch an dieser Stelle meinen lebhaften Dank aus.

I.

Die Reactionen, die zur Darstellung von einwertigen Aminen der aliphatischen Reihe dienen, haben auch, mit geringen Modificationen zu Diaminen geführt. So konnten zuerst Cloez,[1]) dann Natanson[2]) durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Dibromid, das Aethylenbromid, Aethylendiamin, das niedrigste Glied jener Reihe gewinnen. In zahlreichen Arbeiten hat dann A. W. v. Hofmann[3]) diese Reaction und die dabei entstehenden Körper eingehend studiert und die Konstitution desselben aufgeklärt. Durch die gleiche Reaction (Einwirkung von Ammoniak auf Dibromide) erhielt er von Homologen des Aethylendiamins das Propylendiamin,[4]) ebenso später Fischer u. Koch[5]) sowie Lellmann u. Würthner[6]) das Trimethylendiamin. Die Diamine mit mehr Kohlenstoffatomen im Molecül konnten jedoch nach diesem Verfahren nicht erhalten werden. Sie wurden erst zugänglich, als Ladenburg die ausgezeichnete Methode der Reduction von Nitrilen zweibasischer Säuren mittels Natriums in siedend alcoholischer Lösung kennen gelehrt hatte; sie führte zur Darstellung des Penta-[7]) und des Tetra-

---

[1]) Cloez, Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie u. s. w. (J. B.) 1858 S. 468.

[2]) Natanson, Liebigs Annalen Bd. 92 S. 48.

[3]) A. W. v. Hofmann, Jb. 1859 S. 384; 1861 S. 514, 517, 519; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (Ber.) IV, S. 666; V, 240; XXI, 2332; XXIII, 3725 u. a.

[4]) Hofmann, Ber. VI, 308.

[5]) Fischer u. Koch, Ber. XVII, S. 1799.

[6]) Lellmann u. Würthner, Annalen Bd. 228 S. 229.

[7]) Ladenburg, Ber. XVIII, 2956 u. 3100.

methylendiamins,[1]) sowie des β-Methyl-tetramethylendiamins[2]) und des Dekamethylendiamins.[3]) Mit dem Bekanntwerden dieser Verbindungen fanden auch sehr bald zwei von Brieger (und Bocklisch) bei verschiedenen Fäulnisprocessen isolierte Körper ihre Aufklärung. Ladenburg[4]) erkannte alsbald die Identität des Briegerschen „Cadaverins“ mit dem Pentamethylendiamin; ebenso wurde einige Jahre später von Baumann und v. Udransky,[5]) die im Harn eines an Cystinurie leidenden Mannes Penta- und Tetramethylendiamin aufgefunden hatten, die (auch von Brieger damals vermutete) Identität des „Putrescins“ dieses Forschers mit dem letztgenannten Diamin erwiesen.

Bei beiden soeben erwähnten Darstellungsmethoden aber finden, ebenso wie das auch bei Gewinnung von Monaminen der Fall ist, neben der Hauptreaction noch compliciertere Einwirkungen statt, deren wesentliches in der Entstehung von secundären (auch tertiären, aber hier aufser Besprechung zu lassenden) Ammoniakderivaten besteht, Reactionen, die von Hofmann und Ladenburg eingehend studiert sind. Bei den beiden Processen verlaufen allerdings die Nebenreactionen nicht in dem gleichen Sinne, wie ja auch die Methoden gänzlich von einander verschieden sind. Wenn mehr als ein Molecül Dibromid mit je zwei Ammoniakmolecülen in Reaction tritt, entstehen, wie Hofmann[6]) zeigte, neben dem Aethylendiamin, dem Propylendiamin, das Diäthylendiimin (Piperazin), das Dipropylendiimin, ringförmige Atomgruppierungen mit je zwei Imingruppen; fernerhin Verbindungen wie das Diäthylentriamin,[7]) das Tetraäthylentriamin;[8]) in diesen Körpern sind gleichzeitig Amin- und Imingruppen vorhanden, ohne dafs es

---

[1]) Ladenburg, Ber. XIX, 780.

[2]) Oldach, Ber. XX, S. 1654.

[3]) Phookan u. Kraft, Ber. XXV, S. 2252.

[4]) Ladenburg, Ber. XIX, S. 2585.

[5]) Baumann u. v. Udransky, Ber. XXI. S. 2938.

[6]) A. W. v. Hofmann, Jb. 1869 S. 514. 519; Ber. VI, S. 308, XXIII, S. 3297; ferner Stracke Ber. XXI, S. 2358.

[7]) [8]) A. W. v. Hofmann, Ber. XXIII, S. 3297 u. 3711 u. frühere Arbeiten.

zu einer Ringschliefsung gekommen wäre. In anderer Weise entstehen secundäre Amine (Imine) bei Ladenburgs Reduction von Dicyaniden.[1]) Hier kommt es zwar, ähnlich wie bei der Entstehung von Diäthylendiimin zu einer Ringbildung; an derselben sind aber, anders als beim Piperazin nicht zwei, sondern nur ein Ammoniakrest beteiligt; ein Stickstoffatom vermittelt die Verbindung der zwei endständigen Kohlenstoffatome, das andere wird als Ammoniak eliminiert; das Piperidin, das Pyrrolidin, die bei der Reduction der entsprechenden Dicyanide[1]) neben Penta- resp. Tetramethylendiamin entstehen, sind einsäurige secundäre Basen, das Diäthylendiimin hingegen ist eine zweisäurige Base. Die in dieser Arbeit zu schildernden Untersuchungen haben nun zu dem Ergebnis geführt, dafs bei der Reduction von Trimethylencyanid (ein gleiches gilt auch für das Propylencyanid) neben dem Diamin mit offener Kohlenstoffkette (Pentamethylendiamin), neben dem secundären, ringförmig geschlossenen Monamin (Piperidin) noch ein Körper entsteht, der, ähnlich wie das Piperazin, ringförmig geschlossen und eine zweisäurige Base ist, der aber andererseits, ähnlich wie das Diäthylentriamin, zugleich ein secundäres und ein primäres Amin darstellt. Dieser Körper ist das α-Amidopiperidin. Baumann und v. Udransky[2]) sind bei einem physiologischen Experiment auf diesen Körper aufmerksam geworden. Sie verfütterten salzsaures, nach Ladenburgs Methode gewonnenes Pentamethylendiamin an einen Hund und suchten im Urin des Tieres vermittelst der bekannten Schotten-Baumannschen Benzoylchloridmethode die Menge der unzersetzt durch den Organismus hindurchgegangenen Base zu bestimmen. Dabei erhielten sie stets statt oder neben dem Dibenzoylpentamethylendiamin vom Schm. P. 131° eine scharf von dieser unterschiedene Benzoylverbindung vom Schm. P. 285°, die sich aufserdem durch ihre wesentlich geringere Löslichkeit in kaltem Weingeist auszeichnete. Die Analyse schien zu ergeben, dafs eine mit dem Dibenzoylpentamethylendiamin isomere Substanz vorlag. Die sofort angestellte Untersuchung zeigte, dafs diese isomere Base

[1]) Ladenburg, Ber. XVIII, S. 2956; XIX, S. 780.
[2]) Ztschr. f. physiol. Chemie, Bd. XV, S. 80 ff.

nicht etwa im Organismus des Tieres durch Umwandlung aus dem verfütterten Pentamethylendiamin hervorgegangen, sondern diesem bereits beigemengt war, dafs sie bei der Reduction von bestmöglich gereinigtem Trimethylencyanid in geringer Menge neben den Hauptprodukten jener Reaction entstanden war. — Auf Herrn Prof. Baumanns Aufforderung übernahm ich die Untersuchung und Aufklärung dieses Körpers.

Baumann und v. Udransky hatten, da sie ja die neue Base für isomer mit dem Pentamethylendiamin hielten, die Vermutung geäufsert, dafs die Entstehung derselben auf eine etwaige Beimengung von Propylencyanid zu ihrem Trimethylencyanid zurückzuführen, dieselbe also als Methyltetramethylendiamin zu betrachten sei. Konnten sie nun auch die Anwesenheit des Propylencyanids in ihrem Ausgangsmaterial, dem Trimethylencyanid mit grofser Wahrscheinlichkeit ausschliefsen, so war damit doch die oben angedeutete Constitutionsmöglichkeit nicht widerlegt: die Möglichkeit lag vor, dafs sich bei Einwirkung von metallischem Natrium während des Reductionsprocesses auf Trimethylencyanid ein Teil des letzteren in Propylencyanid umgewandelt, und dafs dieses dann bei der Reduction jene Base geliefert habe. Eine solche Umlagerung ist zwar nicht für das Cyanid, wohl aber für das Trimethylenbromid bekannt, das sich nach Gustavson[1]) schon bei gewöhnlicher Temperatur über Bromaluminium zu Propylenbromid umlagert. Indes bestätigte sich diese Vermutung nicht, als die Salze der aus gröfseren Mengen jener Benzoylverbindung (vom Schm. P. 283°) freigemachten Base untersucht wurden; sie unterschieden sich in manchen Punkten von den Verbindungen des Methyl-tetramethylendiamins, wie sie Oldach[2]) beschrieben hat. Als nun dieses nach des Autors Angaben (Reduction von Propylencyanid nach Ladenburgs Methode) in gröfseren Mengen gewonnen und die noch nicht bekannten Benzoylverbindungen dargestellt wurden, fand sich auch hier neben der in Alcohol leicht löslichen Verbindung der Oldachschen Base vom Schm. P.

---

[1]) Gustavson, J. f. pract. Chemie, Bd. 36 S. 303.

[2]) B. XX, S. 1654, sowie Doctordissertation: Über eine neue Synthese des Methyltetramethylendiamins u. s. w. Kiel 1887.

131°, eine hoch schmelzende (254°), in kaltem Alcohol schwerer lösliche Benzoylverbindung in kleinen Mengen vor.

Auch hier schien zunächst ein isomeres Produkt vorzuliegen. Eine genaue Analyse dieser Substanz aber, sowie diejenige zahlreicher Derivate des von Baumann aufgefundenen Körpers ergaben, dafs diese beiden neuen Basen um je zwei Wasserstoffatome ärmer seien, als das Pentamethylendiamin und das isomere Methyltetramethylendiamin. Sie besitzen beide die Formel $C_5H_{12}N_2$, nicht, wie ursprünglich angenommen war, $C_5H_{14}N_2$.

Der Gedanke lag nahe, dafs bei der Einwirkung von Natrium auf das Trimethylencyanid dieses durch Kohlenstoff-stickstoffbindung (analog der Entstehung von Kyanäthin[1]) bei Einwirkung von metallischem Natrium auf Aethylcyanid) zum Teil polymerisiert sein könne, und dafs jene fragliche Base Baumanns ein Reductionsprodukt dieses Körpers wäre; freilich sind gut charakterisierte Reductionsprodukte des Kyanäthins zur Zeit nicht bekannt, indes würde sich die Formel ($C_5H_{12}N_2$) mit dieser Annahme vertragen. Auch diese Idee wurde durch die Moleculargewichtsbestimmung (vorgenommen an dem Benzolsulfonderivat der Base) widerlegt; diesem Körper kommt die einfache Moleculargröfse zu.

Für das Vorhandensein einer offenen Kohlenstoffkette mit doppelter Kohlenstoffbindung in dem Körper sprach nichts; u. a. lieferte die Dibenzoylverbindung mit Brom kein Additionsprodukt, was der Fall gewesen wäre, wenn die Verbindung den Rest $-CH=CH-$ enthalten hätte. Es blieb somit, wie es schien, nur die Möglichkeit einer Ringbildung innerhalb des einfachen Molecüls übrig, die Annahme, dafs es sich um ein α-Amidopiperidin handeln müsse. Dieselbe liefs sich bis zu einem gewissen Grade sicherstellen. Ein Körper von derartiger Constitution besitzt eine Amid- und eine Imidgruppe; stellt man das Dibenzolsulfonderivat dar, so besitzt dasselbe nach der Hinsbergschen[2]) Regel nur noch ein durch Metall oder

---

[1]) E. v. Meyer, J. f. pract. Chemie, Bd. 22 S. 261. Bd. 39 S. 156 und 262 u. a.

[2]) Hinsberg, Liebigs Annalen, Bd. 265 S. 178 ff.

Alkyl vertretbares Wasserstoffatom, während das entsprechende Derivat des Pentamethylendiamins deren zwei aufweist. In der That liefs sich der Beweis erbringen, dafs das letztere bei der Aethylierung zweimal die Aethylgruppe aufnimmt, während das Derivat des α-Amidopiperidins nur eine Aethylgruppe zu fixieren vermag.

Die Untersuchung konnte bei der schwierigen und kostspieligen Beschaffung des Körpers nicht weitergeführt werden. Mit dem bis zu einem hohen Grade der Wahrscheinlichkeit geführten Nachweis der ringförmigen Constitution läfst sich das physiologische Verhalten der Base in guten Einklang bringen, wie es Baumann und v. Udransky beobachteten.[1]) Während das Pentamethylendiamin auch in grofsen Mengen vom Organismus fast vollständig zerstört wird, geht der Körper mit ringförmiger Bindung fast ganz unangegriffen durch den tierischen Körper hindurch.

Wie ist die Entstehung dieses neuen Körpers aufzufassen, und unter welchen Bedingungen erfolgt dieselbe? Wie schon Baumann zeigte, und wie ich auch bei Verarbeitung gröfserer Mengen Ausgangsmaterial mit voller Sicherheit bestätigen konnte, entsteht das α-Amidopiperidin auch bei Anwendung des reinsten Trimethylencyanids. Es wurde bei keiner einzigen Reduction vermifst und fand sich stets zu etwa 5—7—9 %, berechnet auf die Menge des entstandenen Pentamethylendiamins vor. Während der Reduction noch, jedenfalls vor vollendeter, gänzlich durchgeführter Reduction findet die Ringschliefsung der offenen Kette zwischen einem Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom statt; aber während bei einem Teil des ringförmig gegliederten Molecüle das am Ring nicht beteiligte Stickstoffatom als Ammoniak entweicht, bleibt die Amingruppe an einem andern Teil der Sechsringe haften; im ersten Fall entsteht Piperidin, im anderen Amidopiperidin. Keinesfalls bildet sich letzteres aus denjenigen Molecülen, in denen ohne erfolgte Ringschliefsung die Reduction bereits bis zum Pentamethylendiamin vorgeschritten ist. Als ich sieben Gramm reines Pentamethylendiamin mit Natrium in siedend alcoholischer Lösung

[1]) a. a. O. S. 80 ff.

behandelte, wurde keine Spur α-Amidopiperidin, übrigens auch kein Piperidin gebildet.

Auch bei der Reduction von Propylencyanid entstand neben Methyltetramethylendiamin eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Base. Da nur 1½ gr der Benzoylverbindung erhalten wurden, so konnten nach Feststellung der Zusammensetzung derselben nur noch die Eigenschaften verschiedener Salze geprüft werden. Da die Benzoylverbindung ähnliche charakteristische Eigenschaften aufweist, wie jene des α-Amidopiperidins, so ist auch für diese Base eine ähnliche Constitution wahrscheinlich; also handelt es sich hier wohl um β-Methyl-α-(oder δ-)Amidopyrrolidin.

Das Propylencyanid kann als ein Methyl-Aethylencyanid aufgefaßt werden: wie bei seiner Reduction drei Basen (neben Ammoniak) entstehen, so sollte man das gleich erwarten beim Aethylencyanid. Ich habe bei einem eigens zu diesem Zweck angestellten Versuch den erwarteten neuen Körper neben dem Tetramethylendiamin und dem Pyrrolidin nicht gefunden; die Benzoylierung der Reductionsprodukte ergab nur eine einzige Diamin-Dibenzoylverbindung, das schon bekannte bei 176° schmelzende Dibenzoyltetramethylendiamin.

Experimenteller Teil.

I. Die bei der Reduction von Trimethylencyanid entstehenden Körper.

Das als Ausgangsmaterial dienende Trimethylencyanid

$$CN - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CN$$

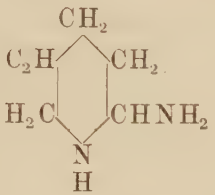
wurde aus reinem käuflichen Trimethylenbromid von constantem Siedepunkt (163° bei 739 mm Quecksilberdruck) und Cyankalium nach Henry[1]) dargestellt. Dasselbe, als klare, helle Flüssigkeit erhalten, siedet auch nach 6—8 maligem Frac-

[1]) Henry, Comptes rendus. Bd. 100, S. 742.

tionieren nicht constant und durchweg bei 274°, vielmehr geht bei jeder erneuten Destillation des zwischen 270° und 274° übergegangenen Anteils eine nicht unerhebliche Quantität niedriger über. Die Reduction des Trimethylencyanids wird nach Ladenburg in siedender absolut-alkoholischer Lösung mittels Natrium vollzogen. Zur Verwendung kamen 120 gr des Cyanids in einzelnen Portionen von je 10—20 gr. Aus dem nach dem Erkalten mit Wasser versetzten Reactionsprodukt wird der Alcohol abdestilliert, sodann mit überhitztem Wasserdampf die basischen Produkte abgetrieben. Solche finden sich bereits im alcoholischen Destillat, nämlich Ammoniak und Piperidin, im wässerigen dagegen Pentamethylendiamin und die neue Base, das α-Amidopiperidin. Das wässerige Destillat wird mit Salzsäure neutralisiert, mit Tierkohle behandelt, zur Trockne verdampft, die Hydrochloride aus absolutem Alcohol umkrystallisiert. Das salzsaure Pentamethylendiamin fällt zum gröfsten Teil in langen, schönen Nadeln nur wenig gefärbt aus, in der Mutterlauge bleibt neben einem Teil dieses Salzes das salzsaure α-Amidopiperidin. Da Ladenburg das salzsaure Pentamethylendiamin durch Umkrystallisieren aus Alcohol gereinigt hatte, so entging ihm der andere Körper; auf dessen Vorhandensein hätte er auch wohl kaum aufmerksam werden können, da er keine Benzoylverbindungen dargestellt hat, und die Salze der neuen Base keine characteristischen oder auffallenden Erscheinungen darbieten. — Die alkoholische Mutterlauge wird zur Trockne verdampft, die Basen mit Kali freigemacht, abdestilliert, das Destillat nach Schotten-Baumann in verdünnter Natronlauge mit Benzoylchlorid behandelt. Die wasserunlöslichen Benzoylverbindungen werden in heifsem Alcohol gelöst; beim Erkalten scheiden sich feine, blendend weifse Krystalle vom S. P. 281° aus, von denen beim Einengen der abfiltrierten Mutterlauge noch eine kleine Quantität gewonnen wird. Das Filtrat enthält nunmehr nur noch das Dibenzoylpentamethylendiamin (S. P. 131°), die Krystalle sind die Dibenzoylverbindung des α-Amidopiperidins. Im ganzen wurden etwa 12 gr dieser Substanz gewonnen, entsprechend ca. 4 gr der freien Base, die Ausbeute an Pentamethylendiamin betrug ziemlich 50 gr (in

Form des salzsauren Salzes und der Dibenzoylverbindung). Das Mengenverhältnis beider Basen war stets das gleiche: auch dann, als zur Reduction 15 gr Trimethylencyanid vom S. P. 271—274° verwandt wurden, die aus 100 gr durch achtmalige Fractionierung unter regelmäſsigem Weglassen der unter 270° übergehenden Anteile gewonnen worden waren.

Das α-Amidopiperidin $C_5H_9\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases} = C_5H_{12}N_2$



wird aus der Dibenzoylverbindung durch Verseifen mit concentrierter Salzsäure im Druckrohr bei 150° während dreier Stunden freigemacht, die salzsaure Lösung nach dem Abfiltrieren der gebildeten Benzoesäure auf dem Wasserbad verdampft, aus dem Rückstand die Base mit Kalilauge freigemacht, mit festem Kali getrocknet und destilliert. Unter 140° geht ein Teil der Base mit etwas Wasser über (auf vollständige Trocknung und scharfe Bestimmung des Siedepunktes muſste bei den zur Verfügung stehenden kleinen Mengen Verzicht geleistet werden), der Hauptanteil zu 140°—160°; im Capillarröhrchen im Schwefelsäurebad wurde der S. P. zu 155°—160° gefunden. Die äuſseren Eigenschaften der Base gleichen vollkommen denen des Pentamethylendiamins und des Piperidins; sie ist eine farblose, ätzende, viscöse Flüssigkeit von intensivem Sperma- und Piperidingeruch, die an der Luft stark raucht und begierig Wasser und Kohlensäure anzieht.

Das Chlorhydrat $C_5H_{12}N_2\ 2HCl$

fällt aus absolutem Alcohol, worin es rein sehr schwer löslich ist, in kurzen rhombischen, glitzernden Krystallen (eventuell erst nach Zusatz von etwas Aether) aus, die bei 285° noch nicht geschmolzen sind, aber auf dem Platinblech erhitzt schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{14}N_2Cl_2$	Berechnet für $C_5H_{16}N_2Cl_2$ [1])
C	34,45	34,68	34,29 %
H	7,83 [2])	8,09	9,14 -
N	15,85	16,19	16,00 -
Cl		41,04	40,58 -
		100,00	100,01 %

0,2130 gr Substanz = 0,2690 gr CO_2 und 0,1500 gr H_2O.
0,1870 - - = 27,1 ccm N bei 24° und 738 mm Hg-Druck.

Das Platinchloriddoppelsalz $C_5H_{12}N_2 - 2HCl - PtCl_4$ scheidet sich aus der concentrierten wässerigen Lösung der salzsauren Base auf Zusatz von Platinchlorid in warzenförmig verwachsenen Krystallen ab: es ist in Wasser schwer löslich und schmilzt unter Bräunung und Zersetzung bei 245—250°.

Pt gefunden 37,96, berechnet 38,18 %.

Das Goldchloriddoppelsalz ist in Wasser leicht, in Alcohol mäfsig leicht löslich, krystallisiert in kleinen Würfeln und abgestumpften Octaedern.

Das picrinsaure Salz bildet schöne Nadeln, gefiederte Krystalle, aber auch deutliche Platten: es schmilzt unter Bräunung bei 230—233°, zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 234—237°.

Die Dibenzoylverbindung

$$C_5H_9\begin{cases} NH-CO-C_6H_5 \\ N \quad -CO-C_6H_5 \end{cases} = C_{19}H_{20}N_2O_2,$$

welche schon von Baumann und v. Udransky dargestellt worden ist, bildet, aus Alcohol oder Eisessig umkrystallisiert, glänzende, kurze Nädelchen (s. oben) vom Schm. P. 283°: sie ist, rein, in heifsem Alcohol sehr schwer löslich.

---

[1]) Für sämmtliche Analysen sind die den Körpern nach Ansicht des Verfassers wirklich zukommenden Zusammensetzungen berechnet, aufserdem aber auch diejenige eines um 2 Wasserstoffatome reicheren Körpers (der dem Pentamethylendiamin isomer wäre), da erst ein sorgfältiger Vergleich zwischen beiden Formeln entscheiden kann.

[2]) Die in dieser Analyse gewonnene Prozentzahl des Wasserstoffs liefert am deutlichsten den Nachweis für die geringere Anzahl der Wasserstoffatome dieses Körpers.

		Gefunden			Berechnet für	
		I.	II.	III.	$C_{19}H_{20}N_2O_2$	$C_{19}H_{22}N_2O_2$
C	74,14[1])	74,56	73,81	73,75	74,02	73,55 %
H	6,99[1])	6,82	6,75	6,55	6,49	7,09 -
N	9,04[1])				9,09	9,03 -
O					10,39	10,32 -
					99,99	99,99 %

I. 0,1654 gr Substanz = 0,4522 gr CO_2 und 0,1015 gr H_2O.
II. 0,1925 - - = 0,5211 - - - 0,1169 - -
III. 0,1236 - - = 0,3342 - - - 0,0729 - -

Die Bestimmung des Moleculargewichtes dieser Substanz nach Raoult war wegen der geringen Löslichkeit in Eisessig wie in Naphtalin unmöglich, während das Dibenzoylpentamethylendiamin in beiden Lösungsmitteln gute Werte ergab.

Das Dibenzolsulfon-α-Amidopiperidin

$$C_5H_9\begin{cases}NH-SO_2-C_6H_5\\ N-SO_2-C_6H_5\end{cases} = C_{17}H_{20}N_2S_2O_4$$

wird beim Schütteln der Base in heifser, verdünnter Natronlauge mit Benzolsulfochlorid nach Hinsberg erhalten und ist, da die Muttersubstanz noch ein primäres Stickstoffatom enthält, alkalilöslich; es wird aus der Lauge durch Salzsäure flockig gefällt und, aus verdünntem Alcohol umkrystallisiert, in 2 – 3 cm langen glänzenden Nadeln vom Schm. P. 159° erhalten, die in Wasser unlöslich, in Alkali, Alcohol, Äther leicht löslich sind.

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_{17}H_{20}N_2S_2O_4$	$C_{17}H_{22}N_2S_2O_4$
C	54,13	—	53,68	53,40 %
H	5,38	5,50	5,27	5,76 -
N			7,37	7,33 -
S			16,84	16,76 -
O			16,84	16,76 -
			100,00	100,01 %

[1]) Analyse von Baumann und v. Udransky. Ztschr. für phys. Chem. Bd. XV, S. 81.

I. 0,1956 gr Substanz = 0,3882 gr CO_2 und 0,0948 gr H_2O
II. 0,1965 - - = ?[1]) - 0,0973 - -

Der Wasserstoffgehalt bleibt in beiden Analysen hinter dem für die Formel $C_{17}H_{22}N_2S_2O_4 = C_5H_{10} - (NH - SO_2C_6H_5)_2$ berechneten zurück, während sonst, zumal wie in dem letzten heifsen Sommer, der Wasserstoffgehalt stets zu hoch gefunden wurde, so dafs auch diese Analysen dafür sprechen, dafs unsere Base um zwei Wasserstoffatome ärmer ist als das Pentamethylendiamin.

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult führte bei diesem Körper zum Resultat und ergab, dafs ihm die einfache Moleculargröfse zukommt:

M. g. berechnet für $(C_{17}H_{20}N_2S_2O_4)_1 = 380$, Gefunden 468 u. 419.
I. Naphtalin 10,0, Substanz 0,350, $D = 0{,}53^0$.
II. - 10,0, - 0,1796, $D = 0{,}30^0$.

Dibenzolsulfon-monoäthyl-α-amidopiperidin

$$C_5H_9\begin{cases} N(C_2H_5) - SO_2C_6H_5 \\ N - SO_2C_6H_5 \end{cases} = C_{19}H_{24}N_2S_2O_4.$$

Die Einführung der Benzylgruppe in das Dibenzolsulfonderivat des α-Amidopiperidins vermittelst Benzylchlorid und Natronlauge gelang zwar, doch krystallisierte das alkaliumlösliche Harz nicht und erwies sich als zur Analyse ungeeignet. Dagegen wurde das Aethylderivat in schönen Krystallen erhalten durch 12stündiges Erhitzen der Benzolsulfonverbindung mit einem sehr grofsen Überschufs von Jodäthyl und entsprechenden Mengen Alkali in 80prozentigem Alcohol in der Druckfläche im Wasserbad. Das Reactionsprodukt wird zur Trockne gedampft, der alkalische Rückstand mit Wasser ausgezogen, um etwa unverändertes Dibenzolsulfon-amidopiperidin zu entfernen, der harzige Rückstand in heifsem Alcohol gelöst, heifses Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt und rasch filtriert. Beim langsamen Erkalten fallen prachtvolle, scharf begrenzte geschichtete Tafeln (ähnlich wie Cholestearin) und kurze Säulen von fast rechtwinkliger Begrenzung vom Schm. P. 118—119°

[1]) Die Kohlensäurebestimmung verunglückte bei der Wägung.

aus. Die Analyse ergiebt, dafs nur eine Aethylgruppe bei der Reaction in den Körper eingetreten ist.

	Gefunden.	
C	56,36 %	56,33 %
H	6,44 -	6,34 -
N	6,64 -	

	Berechnet für		
	I.	II.	III.
	$C_5H_9\begin{matrix}N(C_2H_5)-SO_2C_6H_5\\N-SO_2C_6H_5\end{matrix}$	$C_5H_8\{N(C_2H_5)SO_2-C_6H_5\}_2$	$C_5H_{10}-\{N(C_2H_5)SO_2C_6H_5\}$
C	55,88 %	57,80 %	57,54 %
H	5,88 -	6,42 -	6,85 -
N	6,86 -	6,42 -	6,39 -
S	15,69 -	14,68 -	14,61 -
O	15,69 -	14,68 -	14,61 -
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

0,1592 gr Substanz = 0,3290 gr CO_2 und 0,0923 gr H_2O.
0,1927 - - = 0,3980 - - - 0,1100 - -
0,1667 - - = 10,1 ccm N bei 25° und 743 mm Hg.

Der gefundene Kohlenstoffgehalt übersteigt zwar den ad I berechneten um 0,45 resp. 0,48 %, was aus dem Schwefelgehalt des Körpers leicht erklärlich ist, bleibt aber, und das ist entscheidend, hinter dem ad II und III berechneten um 1,5 resp. 1,2 % zurück. Die Annahme, dafs in dem Körper etwa nur unvollständige Aethylierung stattgefunden hätte, und noch ein vertretbares Wasserstoffatom an einem Stickstoffatom hafte, wird durch die Alkaliumlöslichkeit des Körpers widerlegt; ein derartiger Körper müfste alkalilöslich sein. In das Benzolsulfonderivat des α-Amidopiperidins tritt somit nur eine Aethylgruppe ein, während (s. unten S. 18) in das des Pentamethylendiamins, deren zwei einzuführen sind, wie die Analyse mit Sicherheit zeigte. Die erstere Base ist primär und zugleich secundär, die letztere besitzt zwei primäre Stickstoffatome.

Die verschiedenen bereits bekannten Salze und Verbindungen des

Pentamethylendiamins

$$CH_2NH_2 - (CH_2)_3 - CH_2NH_2 = C_5H_{14}N_2$$

wurden dargestellt und deren Schmelzpunkte etc. bestimmt zum Vergleich mit den entsprechenden Verbindungen der obigen Base (s. Tabelle am Schluſs). Das salzsaure Salz des Pentamethylendiamins (Cadaverins von Brieger), das aus der Lösung der Hydrochloride der zwei Basen in absolutem Alcohol herauskrystallisiert war, erwies sich ganz frei von jeder Beimengung salzsauren Amidopiperidins; es ergab beim Benzoylieren nur das bei 131° schmelzende Dibenzoylpentamethylendiamin, keine Spur der anderen Benzoylverbindung, die auch in kleinsten Beimengungen leicht nachzuweisen gewesen wäre.

Von neuen Verbindungen wurde dargestellt das

Dibenzolsulfonpentamethylendiamin

$$C_5H_{10} - (NH - SO_2C_6H_5)_2 = C_{17}H_{22}N_2S_2O_4$$

(Darstellungsweise s. o. S. 14): es ist leicht löslich in Alkali, Aether, heiſsem Alcohol, unlöslich in Wasser und Säuren und fällt aus verdünntem Alcohol in Nadeln und rhombischen Säulen vom Schm. P. 119,5° aus.

	Gefunden	Berechnet
C	53,39 %	53,40 %
H	6,00 -	5,76 -
N	7,58 -	7,33 -
S		16,76 -
O		16,76 -
		100,01 %

0,1688 gr Substanz = 0,3305 gr CO_2 und 0,0913 gr H_2O.
0,1649 - - = 11,3 ccm N bei 21° und 738,5 mm.

Das durch Behandeln mit Benzylchlorid und Natronlauge erhaltene benzylierte Produkt war wegen mangelnder Krystallisationsfähigkeit zur Analyse ungeeignet; mit Jodäthyl und Natronlauge wurde dagegen das

Dibenzolsulfon-diäthyl-pentamethylendiamin

$$C_5H_{10} - \{N(C_2H_5) - SO_2C_6H_5\}_2 = C_{21}H_{30}N_2S_2O_4$$

erhalten, das aus verdünntem Alcohol in prachtvoll ausgebilde-

ten, kurzen rhombischen, glashellen Säulen vom Schm. P. 82° auskrystallisierte; es ist unlöslich in Wasser und Alkali, löslich in Alcohol und Aether.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{30}N_2O_4S_2$
C	58,01 %	57,54 %
H	7,13 -	6,85 -
N	6,79 -	6,39 -

0,1495 gr Substanz = 0,3180 gr CO_2 und 0,0960 gr H_2O.
0,1526 - - = 9,5 ccm N bei 26° und 743 mm Hg.

Es sind also hier, der Erwartung gemäfs, zwei Aethylgruppen in das Dibenzolsulfopentamethylendiamin eingetreten.

II. Die bei der Reduction von Propylencyanid entstehenden Körper.

Wie bei der Reduction von Trimethylencyanid so wurde auch bei der des Propylencyanids eine neue Base neben den bereits bekannten erhalten. Die sich der Darstellung dieses letzteren Cyanids entgegenstellenden erheblichen Schwierigkeiten, die auch früheren Autoren begegnet sind, wurden erst überwunden, als die unten angegebenen Bedingungen genau innegehalten wurden. Deren Schilderung, sowie die Beschreibung der Verbindungen des Methyltetramethylendiamins gehe hier derjenigen der neuen Base voraus, da verschiedene neue Verbindungen jenes Oldach'schen Körpers dargestellt wurden und einige Angaben dieses Autors zu modificieren sind.

Propylencyanid.

Je 30 gr reines Propylenbromid werden mit 20 gr Cyankalium, 60 ccm Alcohol von 96 % und 14 ccm Wasser 12 bis 16 Stunden in der Druckflasche im Kochsalzbad (105—110° C.) erhitzt. Die von der ausgeschiedenen Salzmasse abgesaugte alcoholische Flüssigkeit wird mäfsig stark eingeengt und mit ätherhaltigem Alcohol wiederholt ausgeschüttelt; dieser alcoholische Auszug abermals eingeengt u. s. w. und nach mehrfachem Wiederholen dieser Procedur der Alcohol verjagt, der

Rückstand, der jetzt fast nur aus dem Cyanid besteht, destilliert. Aus 700 gr Bromid wurden ca. 70 gr rohes (= 25 % der theoretischen Ausbeute), ca. 55 gr reines Cyanid (S. P. 245—255°) erhalten; jede Veränderung der obigen Mengenverhältnisse verschlechterte die Ausbeute. Das Propylencyanid zeigt bezüglich seines Siedepunktes genau die gleichen Eigenschaften wie das Trimethylencyanid; auch bei dem mehrfach rectificierten Präparat ging bei erneutem Sieden stets ein Teil unter 250° weg (S. P. nach Pinner[1]) 252—254°).

Die Reduction des Propylencyanids und die Gewinnung der Basen erfolgte genau wie beim Trimethylencyanid. In dem alcoholischen Destillat des Reactionsproduktes findet sich, wie es scheint, neben Ammoniak schon Oldachs Methylpyrrolidin; wenigstens konnte aus dem mit Salzsäure zur Trockne gebrachten Destillat durch Benzolsulfochlorid ein alkaliunlösliches Produkt, offenbar ein Derivat einer secundären Base, gewonnen werden, das wegen mangelnder Krystallisationsfähigkeit nicht weiter untersucht wurde. Die nach Abtreiben des Alcohols mit überhitztem Wasserdampf übergegangenen Basen wurden mit Salzsäure neutralisiert, nach dem Behandeln mit Tierkohle zur Trockne gebracht, mehrfach mit Alcohol behandelt, zuletzt mit absolutem Alcohol im Exsiccator stehen gelassen, wobei sich grofse, würfelförmige Krystalle ausschieden, die abgesaugt, mit Alcohol gewaschen werden. Dieselben stellen reines salzsaures Methyltetramethylendiamin dar und ergeben beim Benzoylieren ein einheitliches Produkt; in der alcoholischen Mutterlauge ist neben diesem Salz noch ein zweites vorhanden (s. u. S. 22).

Verbindungen des β-Methyltetramethylendiamins.

Das Platindoppelsalz zersetzt sich unter Bräunung erst gegen 240° (nach Oldach bei 220°). Das Picrat soll sich nach O. bei 150° zersetzen; ich fand Erweichung dieser Substanz bei 225—230°, Zersetzung unter Gasentwicklung bei 230—234°.

---

[1]) B. XII S. 2053.

Die Dibenzoylverbindung

$$CH_3 - C_4H_7 - (NH - CO C_6H_5)_2$$

in der bekannten Weise aus Benzoylchlorid und der Base in verdünnter Natronlauge dargestellt und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alcohol gereinigt, bildet glänzende, kurze Nadeln vom Schm. P. 130,5. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alcohol und Aether.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2$
C	74,17 %	73,55 %
H	7,53 -	7,10 -
N	9,11 -	9,03 -
O		10,32 -
		100,00 %

0,1263 gr Substanz = 0,3435 gr CO_2 und 0,0857 gr H_2O
0,1203 - - = 9,9 ccm N bei 24° und 744 mm.

Das Methyltetramethylendiamin steht in naher Beziehung zu dem von Jaffé im Stoffwechsel der Vögel entdeckten Ornithin.[1]) Jaffé verfütterte Benzoesäure an Hühner und fand sie in deren Excrementen gepaart mit Ornithin als Ornithursäure wieder. Das Ornithin mufs nach den Analysen als eine Diamidovaleriansäure von noch unaufgeklärter Constitution angesehen werden, die Ornithursäure als deren Dibenzoylverbindung. Zu einer Diamidosäure mit 5 Kohlenstoffatomen und zwar zu einer Tetramethylendiamin-β-carbonsäure mufs man gelangen, wenn man die Methylgruppe des Methyltetramethylendiamins zu Carboxyl oxydiert. Zur Oxydation schien sich die Dibenzoylverbindung besonders zu empfehlen, da in ihr beide Amingruppen „geschützt", und die Benzoylverbindungen der Diamine ungemein stabile Körper sind. Das etwaige Oxydationsprodukt mufste dann mit der „Ornithursäure" identisch oder isomer sein. Die Oxydation ist bisher leider nicht gelungen, da in alkalischer Lösung überhaupt keine Einwirkung statt hatte und eine in saurer Lösung erfolgende

[1]) Bd. X 1925. XI 406.

zur Verseifung der Dibenzoylverbindung und zur Abspaltung der Amingruppen führte. Ich behalte mir weitere Versuche nach dieser Richtung vor.

Das Benzolsulfon-methyltetramethylendiamin

$$CH_3 - C_4H_7 - (NH - SO_2C_6H_5)_2$$

bildet aus verdünntem Alcohol umkrystallisiert kleine, schneeweiße Nadeln und Plättchen vom Schm. P. 104°, und ist in Wasser und Säuren unlöslich, in Alkali und Alcohol leicht löslich.

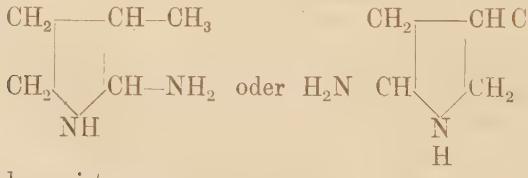
	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	53,55	53,65	53,40 %
H	5,92	6,02	5,76 -

I. 0,2221 gr Substanz = 0,4361 gr CO_2 und 0,1183 gr H_2O

II. 0,1681 - - = 0,3307 - - - 0,0911 - -

Die vom salzsauren Methyltetramethylendiamin (s. S. 20) abgesaugte alcoholische Mutterlauge wurde mit Tierkohle zur Trockne gebracht, der wässerige Auszug des Rückstandes benzoyliert. Aus der alcoholischen Lösung des Benzoylierungsproduktes fielen erst nach starkem Einengen und in der Kältemischung feine, verfilzte Nadeln vom Schm. P. 253° aus; in der Mutterlauge fand sich das Dibenzoylprodukt des Methyltetramethylendiamins; die Dibenzoylverbindung vom Schm. P. 253° leitet sich von einer Base her, die zwei Wasserstoffatome weniger besitzt, als das Methyltetramethylendiamin, und wahrscheinlich als ein

β-Methyl-α-(oder δ-)Amidopyrrolidin $C_5H_{12}N_2$



zu bezeichnen ist.

Die Dibenzoylverbindung $CH_3 - C_4H_6 \begin{matrix} NH - COC_6H_5 \\ N - COC_6H_5 \end{matrix}$

schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alcohol bei

254°, ist in Wasser unlöslich, in Alcohol, selbst in heifsem, in reinem Zustand schwer löslich: lange verfilzte, seidenglänzende Nadeln.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{19}H_{20}N_2O_2$	$C_{19}H_{22}N_2O_2$
C	74,23	74,37	74,02	73,55 %
H	6,73	6,87	6,49	7,09 -
	III.			
N	9,46		9,09	9,03 -
O			10,39	10,32 -
			99,99	99,99 %

I. 0,1895 gr Substanz = 0,4913 gr CO_2 und 0,1092 gr H_2O
II. 0,1520 - - = 0,4145 - - - 0,0940 - -
III. 0,1453 - - = 12 ccm N bei 16° und 747 mm.

Im ganzen wurden bei der Verarbeitung von 55 gr Propylencyanid 1½ gr dieser Benzoylverbindung entsprechend ½ gr der freien Base gewonnen, neben ca. 8—9 gr des Methyltetramethylendiamins.

Auch hier betrug also die Ausbeute an dem Nebenprodukt, ähnlich wie bei der Reduction des Trimethylencyanids, ca 6 % des Hauptproduktes.

Der von den Analysen übrig gebliebene Rest der Dibenzoylverbindungen wurde im Druckrohr bei 150° mit concentrierter Salzsäure verseift, die abgespaltene Benzoesäure abfiltriert, das Filtrat zur Trockne gedampft. Das so gewonnene

Hydrochlorid fällt aus ätherhaltigem Alcohol in glänzenden Nadeln aus, die bei 300° noch nicht geschmolzen sind. Das

Platinchloriddoppelsalz fällt beim Zusatz von Platinchlorid zu einer wässerigen Lösung des Hydrochlorids sofort in kleinen, dem Platinsalmiak ähnlichen Krystallen aus, die in Wasser schwer löslich sind, bei 255° sich bräunen und sich zwischen 265 und 270° unter Gasentwicklung zersetzen.

Das Goldchloriddoppelsalz ist sehr leicht löslich und wird beim Verdampfen seiner Lösung im Exsiccator in Form kleiner Schüppchen gewonnen.

Das Picrat stellt schwer lösliche, gelbe Nadeln und gefiederte Blättchen dar.

Leider war es nicht möglich, bei den geringen Mengen dieses Körpers das Benzolsulfonamid darzustellen und durch Aethylierung desselben einen Nachweis für die Constitution zu erbringen. Seine Entstehungsweise, seine empirische Zusammensetzung, das Verhalten der Dibenzoylverbindung machen es jedoch sicher, dafs er sich zu der als α-Amidopiperidin aufgefafsten Base ebenso verhält, wie das Methyl-tetramethylendiamin zum Pentamethylendiamin, dafs es somit wahrscheinlich als ein Amido-methylpyrrolidin zu betrachten ist.

II.

Im Anschluſs an die oben durchgeführte Alkylierung des Dibenzolsulfon-pentamethylendiamins lag es nahe, diese Körper, wie auch andere Benzolsulfonderivate von Diaminen mit Dihalogenalkylen zu behandeln, um so zu ringförmigen gesättigten Diiminen, deren einfachstes Prototyp das Diäthylendiimin oder Piperazin ist, zu gelangen. Hinsberg und Autenrieth, von denen der erstere die Benzolsulfonamide dargestellt, ihre Bedeutung und Reactionsfähigkeit erkannt hat, haben in einer gemeinsam ausgeführten Arbeit[1]) bereits auf jene Möglichkeit, speciell für o-Diamine der aromatischen Reihe hingewiesen. Herr Dr. Autenrieth hat mir in entgegenkommendster Weise, für die ich meinen aufrichtigen Dank ausspreche, freigestellt, die angedeutete Untersuchung bezüglich der Alkylendiamine auszuführen.

Während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, erschien eine Patentanmeldung der Scheringschen Fabrik in Berlin, die die Darstellung von Benzolsulfondiäthylendiimin durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Benzolsulfonamid oder Dibenzolsulfonäthylendiamin behandelt. Ich habe deshalb die in dieser Richtung unternommenen Versuche abgebrochen und möchte von den gewonnenen Resultaten nur das folgende anführen, was nicht in näherer Beziehung zu der genannten Patentanmeldung steht.

Ich erhielt durch Einwirkung von Methylenjodid auf Dibenzolsulfon-äthylendiamin das Dibenzolsulfonäthylen-methy-

---

[1]) Archiv für Pharmazie Bd. 229 S. 466ff.

lendiimin; aus Aethylenbromid und Dibenzolsulfon-äthylendiamin das Dibenzolsulfon-diäthylendiimin; aus Trimethylenbromid und Dibenzolsulfon-äthylen-diamin ein Dibenzolsulfon-äthylen-trimethylen-diimin; ebenso reagierten Aethylenbromid und Dibenzolsulfon-trimethylen-diimin unter Bildung des secundären Diimides. Dagegen wurde keine Spur eines Diimids aufgefunden, als ich unter genau den gleichen Bedingungen Aethylenbromid auf Dibenzolsulfon-pentamethylen-diamin einwirken liefs; während also gesättigte, aus 5,6 oder 7 Gliedern bestehende Ringe mit je zwei Stickstoffatomen wenigstens in ihren Benzolsulfonderivaten existenzfähig sind, scheint dies für einen neungliederigen Ring nicht mehr der Fall zu sein.

Befriedigende Ausbeute an jenen Körpern erhielt ich erst, als ich die primären Amide mit einem sehr grofsen Ueberschufs der betreffenden Halogenalkyle und einer dementsprechenden Menge Alkali in 80 procentiger alcoholischer Lösung 12—16 Stunden lang in Druckflaschen bei 105—108° (im Salzbad) erhitzte.

Die Verseifung der Diimide geschah stets durch Erhitzen derselben mit concentrierter Salzsäure im Druckrohr bei etwa 150°. Dabei stellte sich heraus, dafs zwar aus dem Dibenzolsulfon-diäthylen-diimin das Diäthylendiimin als salzsaures Salz gewonnen werden konnte, dagegen aus dem Dibenzolsulfon-äthylen-methylendiimin die freie Base, das Aethylen-methylendiimin oder Tetrahydroglyoxalidin = $\begin{matrix} CH_2-NH \\ | \\ CH_2-NH \end{matrix}\!\!>\!CH_2$ nicht zu erhalten war; es wurde nur das Ausgangsmaterial, das Aethylendiamin wiedergewonnen. Das Aethylen-methylendiimin hat sich bei dieser Behandlung offenbar in Formaldehyd und Aethylendiamin gespalten, wie ja auch das Tri-benzolsulfon-trimethylen-triimin[1]) beim Verseifen sämtliche $CH_2\!<\!\begin{matrix} NH- \\ \\ NH- \end{matrix}$ Bindungen unter Formaldehydbildung sprengt. Ist die Existenzfähigkeit des freien Tetrahydroglyoxalidins damit auch sehr unwahrscheinlich gemacht, so ist andererseits doch auch die Möglichkeit anzu-

[1]) A. Magnus-Levy, B. 26. 2148.

nehmen, daſs die Art der Verseifung an der Sprengung des Ringes Schuld trug. Dafür spricht folgende Beobachtung: Als ich zwei Gramm des oben beschriebenen Dibenzolsulfon-diäthyl-pentamethylendiimins mit Salzsäure bei 140° verseifte, war in dem Verseifungsprodukt das freie Pentamethylen-diäthyl-diimin vorhanden; denn es lieſs sich aus demselben durch Behandeln mit Benzolsulfochlorid das ursprüngliche verseifte Produkt glatt wiedergewinnen. (Identification durch den Schmelzpunkt.) Als die Hauptmenge der gleichen Verbindung in derselben Weise zerlegt wurde, fand sich in dem Verseifungsprodukt von Basen nur Ammoniak; weder mit Benzolsulfochlorid noch mit Benzoylchlorid, dem bekannten vorzüglichen Reagens auf Diamine und Diimine, lieſs sich auch nur eine Spur dieser Basen nachweisen. Die Temperatur war diesmal auf 150—160° gestiegen, ob letzterer Umstand für die Zerstörung der Base maſsgebend gewesen sei, bleibe unentschieden; ein Controlversuch lehrte nämlich, daſs das Benzolsulfonpiperazin drei Stunden lang mit concentrierter Salzsäure auf 200° erhitzt, an Basen nur Piperazin, kein Ammoniak und kein Aethylendiamin lieferte.

Experimenteller Teil.

Das Dibenzolsulfonäthylendiamin

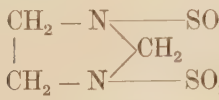
$$C_2H_4 - (NHSO_2 - C_6H_5)_2$$

nach Analogie der Pentamethylenverbindung hergestellt, bildet aus verdünntem Alcohol umkrystallisiert, glänzende, lange Nadeln vom Schm. P. 170—171°, ist in Alcali und Alcohol leicht löslich, unlöslich in Wasser und Säuren.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{16}S_2N_2O_4$
C	I.	49,86	49,41 %
H	I.	4,92	4,71 -
N	II.	8,16	8,24 -
S	III.	19,13	18,82 -
O			18,82 -
			100,00 %

I. 0,2247 gr Substanz = 0,4108 gr CO_2 und 0,0955 gr H_2O.
II. 0,3002 - - = 22,1 ccm N bei 21° und 739 mm.
III. 0,1168 - - = 0,1628 gr $BaSO_4$.

Dibenzolsulfon-äthylen-methylen-diimin



$= C_{15}H_{16}N_2S_2O_4$

aus Dibenzolsulfon-äthylen-diamin und Methylenjodid nach der oben angegebenen Methode dargestellt, bildet kurze, in Wasser und Alkali unlösliche, in Alcohol lösliche Krystalle vom Schm. P. 156°.

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2S_2O_4$
C	I. 51,39	II. 51,58	51,14 %
H	I. 4,82	II. 4,75	4,54 -
N	III. 7,86	IV. 8,15	7,98 -
S	V. 17,71	VI. 18,20	18,18 -
O			18,18 -
			100,00 %

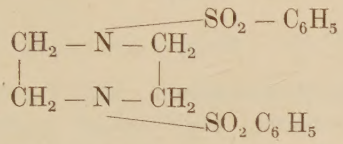
I. 0,2104 gr Substanz = 0,3964 gr CO_2 und 0,0917 gr H_2O.
II. 0,1631 - - = 0,3085 - - - 0,0698 - -
III. 0,2005 - - = 14,3 ccm N bei 24° und 743 mm Hg.
IV. 0,2327 - - = 17,4 - - - 24° - 734 - -
V. 0,1243 - - = 0,1647 gr $BaSO_4$.
VI. 0,1588 - - = 0,2051 - -

Die Ausbeute an dem Diimin betrug 60 % der Theorie; durch Einwirken von Formaldehyd auf Dibenzolsulfon-äthylen-diamin durch Abdampfen der sauren alcoholisch-wässrigen Lösung (analog der Einwirkung von Formaldehyd auf Benzamid) war das Diimid nicht zu erhalten; es fand keine Reaction statt.

Beim Verseifen mit concentrierter Salzsäure bei 170° wurde an basischen Produkten ausschliefslich Aethylendiamin gebildet; aus dem Verseifungsprodukt wurde beim Schütteln mit Natron-

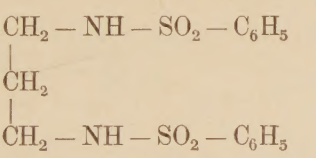
lauge und Benzolsulfochlorid nicht die alkaliunlösliche Ausgangsverbindung, sondern eine alkalilösliche vom Schm. P. 171° gewonnen; auch die Benzoylverbindung der frei gemachten Base zeigte durch ihren Schmelzpunkt von 244°, daſs die Base Aethylendiamin sei.

Dibenzolsulfon-diäthylen-diimin



aus Dibenzolsulfonäthylendiamin und Aethylenbromid gewonnen, stellt kleine rhombische Krystalle dar, die in Wasser, Alkali, Alcohol, Aether, Petroläther völlig unlöslich sind, in Spuren löslich in heiſsem Benzol, etwas leichter in siedendem Eisessig, woraus sie umkrystallisiert werden können; concentrierte Schwefelsäure löst sie, um sie beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfallen zu lassen; sie schmelzen unter Zersetzung bei 283—285° und sind vollkommen identisch mit denjenigen Krystallen, die man durch directes Benzolsulfonieren des Scheringschen Piperazins erhält.[1])

Dibenzolsulfon-trimethylen-diamin



aus Trimethylendiamin und Benzolsulfochlorid; Nadeln vom Schm. P. 95°; alkalilöslich, alcohollöslich.

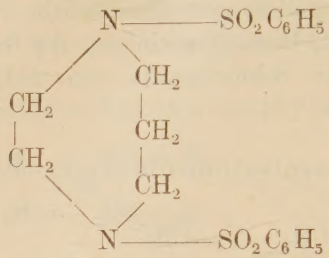
N gefunden 8,07 %, N berechnet 7,91 %.

Analyse nach Kjeldahl.

---

[1]) Damit identisch erwiesen sich auch alkaliunlösliche Produkte, die beim Benzolsulfonieren von käuflichem Aethylendiamin in kleiner Menge erhalten wurden; dem letzteren sind demnach (übrigens sehr) kleine Mengen Diäthylendiimin beigemengt.

Dibenzolsulfon-äthylen-trimethylen-diimin



aus Dibenzolsulfon-äthylen-diamin und Trimethylenbromid in guter Ausbeute erhalten, stellt scharf begrenzte rhombische Tafeln vom Schm. P. 152° vor, die in Wasser und Alkali unlöslich, in Alcohol löslich sind.

N gefunden = 7,41, berechnet = 7,37 %

0,2415 gr Substanz = 16,4 ccm N bei 26° und 743 mm Hg.

Ein Versuch, Dibenzolsulfon-pentamethylendiamin und Aethylenbromid auf einander einwirken zu lassen, führte zu keinem Resultat. Trotz Anwendung eines sehr grofsen Ueberschusses von Aethylenbromid war nach 10 stündigem Erhitzen in der Druckflasche kein alkaliunlösliches Produkt gebildet; in dem Reactionsprodukt war ausschliefslich unverändertes Dibenzolsulfon-pentamethylendiamin (Schm. P. 119,5) enthalten.

Die Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen

des

	1. Pentamethylendiamins	2. α-Amidopiperidins	3. β-Methyltetramethylendiamins	4. β Methyl — α(δ)-amidopyrrolidins
Freie Base	gelbe ölige Flüssigkeit; Piperidin- u. Spermageruch; raucht an d. Luft. S. P. 178—179°	wie 1) S. P. zwischen 155 u. 160°	wie 1) S. P. 172—173° (Oldach)	
Das Hydrochlorid	Lange, glänzende Nadeln (1—2 cm) in absol. Alcohol schwer löslich. Schm. P. 257°	kleine, glitzernde Würfel aus Alcohol; bleibt mit 1 gemischt in der alcohol. Mutterlauge; ist in Alcohol abs. schwer löslich. Schm. P. über 285°	gröfsere Würfel, mässig schwer in Alcohol löslich	glänzende Nädelchen aus Alcohol; darin rein schwer löslich; bleibt b. Mischung mit 3 in d. alcohol. Mutterlauge. Schm. P. über 300°
Das Platinchloriddoppelsalz	kurze, dicke Prismen; schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich bei ca. 230°	leichter in Wasser löslich als 1; warzenförmig verwachsene, nicht gut ausgebildete Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 245—250°	kleine Kryställchen, in Wasser mäfsig leicht löslich, unlöslich in Aether u. Alcohol; zersetzen sich bei 240°	schwer löslich in Wasser. Aussehen wie Platinsalmiak; Zersetzung bei 260—265°
Das Goldchloriddoppelsalz	lange, glänzende Nadeln, in Wasser leicht löslich	undeutl. Würfel und (microsc.) Nadeln; in Wasser und Alcohol leicht löslich	Flache Prismen. Schm. P. wasserfrei bei 191° (Oldach)	sehr leicht in Wasser u. Alcohol löslich
Quecksilberchloriddoppelsalze	enthält 3 Mol. $HgCl_2$ [1]		enthält 5 Mol. $HgCl_2$. Prismen leicht in Wasser u. Alcohol löslich [2]	
Pikrat	Nadeln, gefiederte Büschel; schmilzt unter Schwärzung bei 220—223, Zersetzung bei 225°	Nadeln u. Platten; schmilzt unter Schwärzung bei 230—233° Zersetzung b. 237°	Nadeln u. Prismen, schmilzt unter Schwärzung bei 225—230° Zersetzung b. 235°	feine Nadeln
Dibenzoylverbindung	Nadeln; leicht löslich in kaltem Alcohol; Schm. P. 131°	Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Alcohol. Schm. P. 283°	Nadeln; in kaltem Alcohol leicht löslich Schm. P. 130—131°	Nadeln; in kaltem Alcohol (in reinem Zustand) schwer löslich. Schm. P. 254°
Dibenzolsulfonverbindung	löslich in Alkali Alcohol, Aether; Nadeln und rhom. Säulen. Schm. P. 119—120°	Nadeln (2—3 cm) lang; Löslichkeit wie bei 1. Schm. P. 158—159°	Nadeln und Plättchen. Löslichkeit wie bei 1. Schm. P. 104°.	
Di-acetylverbindung	blendend, weifse Krystalle, leicht in Wasser und Alcohol löslich; unlöslich in Aether. Schm. P. (eigene Bestimmung) 129°			

[1] Brieger, Ueber Ptomaine.

[2] Oldach, loc. cit.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Adolf Magnus Levy, dem israelitischen Glauben angehörig, als Sohn des Kaufmanns Magnus Levy und seiner Ehefrau, geb. Salomon, zu Berlin am 9. September 1865. Hierselbst erhielt ich die Schulbildung auf dem Friedrichs-Werderschen Gymnasium, das ich Ostern 1884 mit dem Reifezeugnifs versehen verliefs. Ein sechsjähriges medicinisches Studium auf den Universitäten Heidelberg, Berlin, Tübingen, Leipzig, Heidelberg beendigte ich im Winter 1889/90 auf letzterer Universität durch Ablegung der ärztlichen Staatsprüfung wie des medicinischen Doctorexamens. Nach dieser Zeit war ich mit physiologischen und naturwissenschaftlichen Arbeiten beschäftigt. Seit dem 1. November bin ich als Volontairarzt am städtischen Krankenhause am Urban zu Berlin thätig. Am 20. December 1893 bestand ich in Erlangen das philosophische Doctorexamen.